

PAT-NO: JP404071292A

DOCUMENT-IDENTIFIER: JP 04071292 A

TITLE: COPPER FOIL FOR PRINTED CIRCUIT AND SURFACE
TREATMENT
THEREOF

PUBN-DATE: March 5, 1992

INVENTOR-INFORMATION:

NAME
TAKAMI, MASATO

ASSIGNEE-INFORMATION:

NAME	COUNTRY	
FUKUDA METAL FOIL & POWDER CO LTD		N/A

APPL-NO: JP02183515

APPL-DATE: July 11, 1990

INT-CL (IPC): H05K003/38, C25D007/00

US-CL-CURRENT: 29/830

ABSTRACT:

PURPOSE: To improve the heat resistance of the title copper foil by a method wherein the copper foil has a barrier layer, which consists of copper, zinc and nickel, on the surface on one side thereof.

CONSTITUTION: A copper foil is a copper foil for printed circuit use having a barrier layer, which consists of copper, zinc and nickel, on the surface on one side thereof and the barrier layer consists of 50 to 80wt.% of copper, 15 to 50wt.% of zinc and 0.2 to 5wt.% of nickel. As the formation method of this

barrier layer, a surface treatment method, in which a cathode is electrolyzed in a copper-zinc-nickel treating bath containing copper ions, zinc ions, nickel ions, a tartaric acid and alkali on the surface on one side of a copper foil, a copper-zinc-nickel treating layer is applied, then, a chromate treatment is performed, and a surface treatment method, in which the strength of alkali in a copper-zincnickel treating bath is 60g/l or higher than that of a sodium hydroxide and the ratio of copper ions to zinc ions is a ratio of 0.8 to 3.0, are exemplified. Moreover, there is a surface treatment method, in which a nickel ion concentration in a copper-zinc-nickel bath is 0.4 to 30g/l, for the copper foil for printed circuit use. Thereby, a copper foil, which has a good adhesion to a resin and is superior in heat-resisting characteristics and chemical resistance, can be obtained.

COPYRIGHT: (C)1992,JPO&Japio

⑫ 公開特許公報(A) 平4-71292

⑤ Int. Cl.⁵

識別記号

庁内整理番号

⑬ 公開 平成4年(1992)3月5日

H 05 K 3/38
C 25 D 7/00B 7011-4E
J 6919-4K

審査請求 未請求 請求項の数 5 (全6頁)

⑭ 発明の名称 印刷回路用銅箔及びその表面処理方法

⑯ 特 願 平2-183515

⑰ 出 願 平2(1990)7月11日

⑱ 発 明 者 高 見 正 人 京都府宇治市五ヶ庄一里塚25番地

⑲ 出 願 人 福田金属箔粉工業株式 京都府京都市下京区松原通室町西入中野町176番地
会社

明 細 書

1. 発明の名称

印刷回路用銅箔及びその表面処理方法

2. 特許請求の範囲

(1) 銅箔の少なくとも一方の面に銅、亜鉛及びニッケルより成るバリアー層を有する印刷回路用銅箔。

(2) バリアー層が銅50～85Wt%、亜鉛15～50Wt%、ニッケル0.2～5Wt%より成ることを特徴とする特許請求の範囲第1項記載の印刷回路用銅箔。

(3) 銅箔の少なくとも一方の面を、銅イオン、亜鉛イオン、ニッケルイオン、酒石酸、及びアルカリを含む銅-亜鉛-ニッケル処理浴中において陰極電気分解し、銅-亜鉛-ニッケルの処理層を施し、次いでクロメート処理を行うことを特徴とする印刷回路用銅箔の表面処理方法。

(4) 銅-亜鉛-ニッケル処理浴中のアルカリの強度が水酸化ナトリウムとして、60g/l以上であり、銅イオン/亜鉛イオン比が0.8～3.0であることを特徴とする特許請求の範囲第3項記載の印刷回路用銅箔の表面処理方法。

(5) 銅-亜鉛-ニッケル処理浴中のニッケルイオン濃度が0.4～30g/lであることを特徴とする特許請求の範囲第3項記載の印刷回路用銅箔の表面処理方法。

3. 発明の詳細な説明

〔産業上の利用分野〕

本発明は銅箔の表面処理に関するものであり、特に詳しくは、印刷回路用基材樹脂と接着した場合、熱による接着力の劣化の少ない、即ち耐熱性の高い印刷回路用銅箔に関するものである。

〔従来の技術〕

印刷回路板の製造技術は年々急速に成長しており、高性能化、高信頼性の要求が増している。その材料の1つである印刷回路用銅箔に対しても、その要求特性はますます厳しいものになってきている。

印刷回路板製造の第一段階は、まず銅箔を合成樹脂含浸基材に積層し、プレスにより加熱圧着して銅張積層板を得ることである。この場合、一般によく使用されるガラスエポキシ基材では160℃

～170℃で1～2時間であるが、近年増加しつつあるガラスポリイミド基材や特殊高耐熱性樹脂ではさらに高温長時間の成形条件となる。また、表面実装技術の進展に伴い、半田リフローなど基板の加熱時間がより長い方向へ進んでいることや、製品となった後、高密度化が進んでいるため、機器運転中の発熱量は増大しており、耐熱性を要求される場合が多くなってきた。UL796規格においても、高温長時間耐熱試験として、その一例に、177℃、10日間加熱後の銅箔剝離強度が2ポンド/インチ(0.357 kg/cm)以上であることが記載されている。

また、印刷回路用銅箔は前記のような耐熱性だけでなく、同時に樹脂との接着後の耐塩酸性などの耐薬品性、エッチング後基板面の耐熱変色性(耐ブラウントランスファー性)、エッチング後ステイン(残留物、しみなど)が無いことなど、他の多くの要求特性を当然満足していなければならない。

以上のような印刷回路用銅箔の要求特性を満足

害性の面で大きな問題があった。

さらに、この黄銅皮膜を通常の電解法により施す場合、高電流密度で形成すると、適性めっき領域をはずれ、粉状の析出物が生成し、この粉状の析出物がエッチング後ステインになる場合や、接着性、耐薬品性が低下する場合があるなどの問題があった。

そこで、本発明者は前記した問題点に鑑み、種々研究、検討した結果、銅及び亜鉛の皮膜にニッケルを添加することにより銅及び亜鉛のみの皮膜に比べ高電流密度でも粉状の析出物を生成せず、しかも高温長時間耐熱試験での接着力を向上させることに成功した。またその処理方法はシアン類を全く使用せず、耐熱性、耐薬品性両者に優れた銅-亜鉛-ニッケル処理層を形成させることに成功した。

(問題を解決するための手段)

即ち、本発明の印刷回路用銅箔は、銅箔の少なくとも一方の面に銅、亜鉛及びニッケルより成るバリアー層を有する印刷回路用銅箔であり、好ま

させるために、従来その表面処理方法として、例えば特公昭51-35711号には銅箔表面に亜鉛、インジウム、黄銅などからなる群より選ばれた層を被覆すること、特公昭53-39376号には2層からなる電着銅層を設け、さらに亜鉛などの層を被覆することなどが提案されてきた。

(発明が解決しようとする問題点)

しかしながら、亜鉛を主成分とする合金皮膜では、耐熱性の点では優れているが、その皮膜は酸類に対して極めて耐薬品性に劣るため、樹脂基板と接着後、エッチング、特に塩化第二銅エッチングに対してアンダーカットを生じたり、印刷回路板製造工程中の酸洗やソフトエッチングなどにおいて、樹脂との接着力が低下し、回路の浮き上がりを生じるなどの問題がある。

また、黄銅皮膜は狭い組成範囲において耐熱性、耐薬品性を両立する特性があるが、黄銅の皮膜を施す場合、シアン浴を用いる以外、工業的に確立されている処理方法はなく、このシアン浴を用いる場合には排液、洗浄液の処理や作業環境など公

しくはバリアー層が銅50～85wt%、亜鉛15～50wt%、ニッケル0.2～5wt%より成るものである。また、このバリアー層の形成方法として銅箔の少なくとも一方の面に銅イオン、亜鉛イオン、ニッケルイオン、酒石酸、及びアルカリを含む銅-亜鉛-ニッケル処理浴中において陰極電気分解し、銅-亜鉛-ニッケルの処理層を施し、次いでクロメート処理を行うことを特徴とする印刷回路用銅箔の表面処理方法、及び銅-亜鉛-ニッケル処理浴中のアルカリの強度が水酸化ナトリウムとして、60g/l以上であり、銅イオン/亜鉛イオン比が0.8～3.0であることを特徴とする前記印刷回路用銅箔の表面処理方法であり、さらに銅-亜鉛-ニッケル処理浴中にニッケルイオン濃度が0.4～30g/lであることを特徴とする印刷回路用銅箔の表面処理方法である。

(作用)

以下、本発明について詳述する。

通常、印刷回路用銅箔は各種の粗面化処理や防錆処理が行われるが、本発明のバリアー層は通常

の粗面化処理の後に施され、さらにその後に防錆処理等が施されて用いられる。

本発明のバリアー層は銅、亜鉛及びニッケルにより構成され、この一つが欠けたとしても、耐薬品性又は耐熱性、エッチング性が劣るものとなる。また、このバリアー層の組成は銅50～85wt%、亜鉛15～50wt%、ニッケル0.2～5 wt%が好ましい。銅が50wt%以下又は亜鉛が50wt%以上では耐薬品性が劣り、銅が85wt%以上、亜鉛が15wt%以下では耐熱性が劣るものとなる。またニッケルが0.2 wt%以下では高電流密度電解での粉状化防止の効果が低く、5wt%以上では耐熱性の向上効果は期待できない。ニッケルの添加量は0.5～1.5 wt%の範囲が最も耐熱性が向上する。

また、バリアー層の厚さは0.05～0.5 μm が好ましい。0.05 μm 以下では耐熱性が劣り、0.5 μm 以上は不経済である。

本発明の処理方法での銅-亜鉛-ニッケル処理浴は、銅イオン、亜鉛イオン、ニッケルイオン、酒石酸及びアルカリを基本浴組成とする。

アルカリは水酸化ナトリウム又は水酸化カリウムを供給源とし、アルカリの強度は、前記銅、亜鉛イオン濃度の範囲では水酸化ナトリウムとして、60g/l以上が好ましい。ここで、アルカリの強度は中和滴定でのアルカリ量を示しており、水酸化ナトリウムの総添加量とは異なる。60g/l以下の場合銅イオン/亜鉛イオン比が適正範囲においても耐塩酸性が低下する。これはアルカリが少ない場合、酸化物、水酸化物などの非合金化析出物が多いため、その皮膜の耐酸性が低くなるものと思われる。また、アルカリが少ない場合、即ち水酸化ナトリウムとして30g/l以下の場合、水酸化亜鉛の沈澱を生じ、処理皮膜にとりこまれるなど悪影響を及ぼし、フィルターの目づまりなど作業性も大きく低下する。

陰極電気分解する時の浴温は35℃以下が好ましい。35℃以上ではその析出物皮膜の耐塩酸性が低くなることもある。また電流密度は2～20A/dm²、特に好ましくは5～15A/dm²が良い。5 A/dm²以下の低電流密度ではその皮膜の耐塩酸性が低く

銅イオン供給源は硫酸銅、酒石酸銅などを使用する。銅イオン濃度は2～12g/lの範囲が好ましい。亜鉛イオン供給源は硫酸亜鉛、酒石酸亜鉛、酸化亜鉛などを使用する。亜鉛イオン濃度は、1～6 g/lの範囲が好ましい。銅、亜鉛イオン濃度ともこの範囲外では良好な電着物を得るために長時間の陰極電気分解を必要とする等の不都合がある。

銅イオン/亜鉛イオン比は、前記、銅、亜鉛イオン濃度の範囲では0.8～3が好ましい。この比が低い場合は、亜鉛の析出比率が大きく、耐熱特性に優れるが、耐塩酸性に劣る。高い場合は逆に銅析出比率が大きくなりすぎ、耐塩酸性は良くなるが、耐熱性が低下する。従って両者を満足する上記範囲内にしなければならない。

酒石酸はロッセル塩、酒石酸カリウム、酒石酸ナトリウムなどを供給源とする。この濃度は前記銅、亜鉛イオン濃度の範囲では、その金属の錯イオン化のために、酒石酸/銅のモル比が0.5以上必要である。

なることがあり、一方、20A/dm²以上の高電流密度は不経済である。また、ニッケルイオンを入れない場合は10A/dm²以上で析出物が粉状化し、時によりエッチングステイン(残留物)となり、絶縁性低下の原因となる。この傾向は塩化第二銅エッチングよりもアルカリエッチングで顕著に現れるがニッケルイオンを添加するとこの析出物の粉状化が防止できる効果がある。

低電流密度で耐塩酸性の良い皮膜を得るためには、銅、亜鉛イオンとともに、例えば、銅イオン濃度5g/l以下、亜鉛イオン濃度4g/l以下と低濃度側にすると良い。

電解時間は5～30秒が適当である。短時間では得られる皮膜厚が薄く、耐熱性に劣る。長時間では不経済であり、銅純度が低下する場合があります好ましくない。

ニッケルイオンの添加は処理外観を均一化し、高電流密度域での析出物の粉状化を抑制する作用を持つためエッチングステインを防止することができる。電子顕微鏡観察においてもニッケルイオ

ンを添加した場合、高電流密度析出物の粉末異常析出化が抑制されることを確認した。また、ニッケルを添加した方が耐熱特性は上昇する。ニッケルイオンの供給源は硫酸ニッケルなどを使用し、濃度はニッケルイオンとして $0.4 \sim 30 \text{ g/l}$ が良く、さらに好ましくは $2 \sim 12 \text{ g/l}$ が適当量である。ニッケルを多く添加しても、ニッケルの電解析出比率が低いので、析出物中のニッケル含有量は約 5 wt% 未満である。

本発明に用いる銅-亜鉛-ニッケル処理浴の作成方法は、まず酒石酸塩を溶解させ、その後、金属イオン供給源の塩を投入し、半濁状態で攪拌しつつ、アルカリを投入し溶解する方法が好ましい。消費される金属イオンの供給については、例えば硫酸塩系は、銅、亜鉛はそのまま水に溶解し濃厚液として浴中に添加し、ニッケルは酒石酸塩とともに溶解して添加する。

陽極は作業性の点で白金など不溶性陽極を使用するのが好ましい。

以上に記した浴組成、処理条件により、銅-亜

鉛-ニッケルの処理層ができる。この処理層は、既に粗面化された銅箔に形成することが、樹脂との接着力を増すためにも好ましい。銅箔に粗面を形成する方法は例えば、特公昭45-34245号に記されている、酸性銅電解浴中で陰極電解処理する方法などが使用できる。

本発明の表面処理方法は銅箔に銅-亜鉛-ニッケル処理層を形成の後、クロメート処理を施すことが必須であり、このクロメート処理を施すことにより耐塩酸性は向上し、接着力も増加する。クロメート処理としては、例えば、三酸化クロム、重クロム酸ナトリウム、重クロム酸カリウムなどを含む浴中に浸漬するか、陰極電解をする。陰極電解をした方が耐ブラウントランスファー性は良くなる。浴温は室温でよく、pH は酸性でもアルカリ性でもよい。

以上において、本発明の印刷回路用銅箔の表面処理が完成する。

(実施例)

以下、本発明の実施例を記す。

あらかじめ粗面化処理された $35 \mu\text{m}$ 厚さの電解銅箔を第1表に示された各浴組成、処理条件において陰極電解した。なお、浴温はすべて 30°C で行い、陰極は白金を使用した。次いで、水洗し、この銅箔を重クロム酸ナトリウム 10 g/l 水溶液中で電流密度 0.3 A/dm^2 、5秒間陰極電解し、水洗し、乾燥させた。この銅箔をFR-4グレードのエポキシ樹脂含浸ガラス基材に積層し、成型して銅張積層板を得、各種特性試験を行った。その結果を第1表に示す。

なお、比較のため、実施例と同じあらかじめ粗面化処理された $35 \mu\text{m}$ 厚さの電解銅箔を、実施例と同じ重クロム酸ナトリウム 10 g/l 水溶液中で電流密度 0.3 A/dm^2 、5秒間陰極電解し、水洗し、乾燥させ、実施例と同じ基材に積層成型し、その銅箔の各種特性試験結果を比較例No.1として第1表に示した。

また、実施例と同じあらかじめ粗面化処理された $35 \mu\text{m}$ 厚さの電解銅箔を酸化亜鉛 6 g/l 、水酸化ナトリウム 45 g/l の浴中で 20°C 、電流密度 5 A/

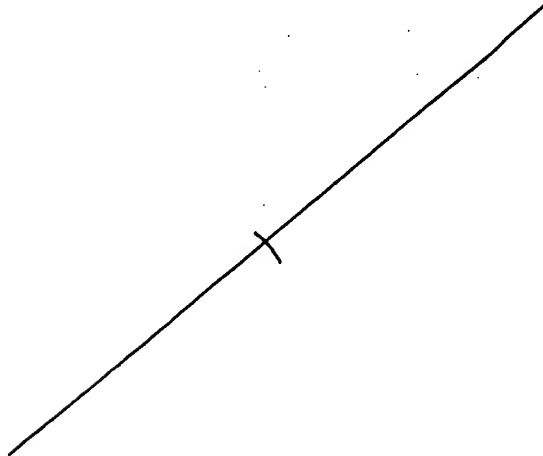
dm^2 、15秒間陰極電解し、水洗し、次いで実施例と同じ重クロム酸ナトリウム 10 g/l の浴中で、電流密度 0.3 A/dm^2 、5秒間陰極電解し、水洗し、乾燥させ、実施例と同じ基材に積層成型し、各種特性試験を行った結果を比較例No.2として第1表に同時に示す。

さらに、実施例と同じ予め粗面化処理された $35 \mu\text{m}$ 厚さの電解銅箔をニッケルイオンを含まない銅-亜鉛系処理浴を用いる他は実施例と同じ条件で第1表に示す10種の浴組成、処理条件で陰極電解し、水洗の後、実施例1と同じ重クロム酸ナトリウム 10 g/l の浴中で電流密度 0.3 A/dm^2 、5秒間陰極電解し、水洗し、乾燥させ、実施例と同じ基材に積層成型し、各種特性試験を行った結果を比較例No.3~12として第1表に示す。

第1表の各種特性試験結果から明らかなように、本発明の印刷回路用銅箔は従来のバリア層に比べ耐熱性又は耐薬品性を向上させると同時に、ニッケルを含むことにより、これを含まない銅、亜鉛バリア層に比べエッチングステインの問題が

なく、また耐熱性も向上している。

本発明の実施例No2と比較例No12の処理面の形状を電子顕微鏡で観察した結果を第1図に示すが、この電子顕微鏡写真から明らかなように、ニッケルイオンを添加した場合の実施例No2は、ニッケルイオンを添加しない比較例No12に比べ、析出物の粉状化がみられない。即ち、ニッケルイオンの添加は析出物の粉状化を防止する働きがある。



第 1 表

No.	浴組成 (g/L)					処理条件		接着力 **				腐化第二銅 エッチング アンダー カット	アルカリエッチング		バリヤー層組成		
	CuSO ₄ ・5H ₂ O	ZnSO ₄ ・7H ₂ O	NiSO ₄ ・6H ₂ O	ロッセル塩	アルカリ強度	電流密度 (A/dm ²)	電解時間 (sec)	常態 kg/cm	BCI処理後**		177℃ 10日後 kg/cm		ステン	ブラウン トランス ファー	Wt%		
									kg/cm	劣化率 %					亜鉛	ニッケル	
実施例	1	25	15	20	100	65	10	10	2.21	2.20	0.5	0.92	○	○	○	34.8	0.8
	2	30	18	10	100	75	10	10	2.24	2.17	3.1	0.96	○	○	○	36.0	0.5
	3	25	15	50	130	90	8	15	2.12	2.09	1.4	1.03	○	○	○	38.4	1.2
	4	25	15	30	120	90	8	15	2.07	2.01	2.9	0.93	○	○	○	36.7	1.0
	5	20	10	100	160	70	15	20	2.16	2.04	5.6	0.72	○	○	○	28.3	3.2
	6	18	10	80	150	70	8	30	2.20	2.09	5.0	0.70	○	○	○	37.5	2.5
	7	26	12	15	120	85	8	20	2.17	2.15	0.9	0.90	○	○	○	30.3	0.8
	8	26	12	2	120	85	8	20	2.19	2.15	1.8	0.84	○	○	○	34.0	0.2
比較例	1								2.11	2.01	4.7	0.08	○	○	△	--	--
	2								2.10	1.64	21.9	0.76	×	○	○	--	--
	3	25	15	0	100	70	10	15	2.15	2.07	3.7	0.80	○	□	○	--	--
	4	25	15	0	100	70	15	15	2.12	2.06	2.8	0.85	○	×	○	--	--
	5	30	15	0	100	130	6	8	2.14	2.09	2.3	0.65	○	○	○	--	--
	6	30	15	0	100	50	5	10	2.22	2.00	9.9	0.60	○	○	○	--	--
	7	30	20	0	150	60	8	10	2.16	2.06	4.6	0.80	○	○	○	--	--
	8	20	20	0	100	90	7	10	2.17	2.03	6.5	0.70	○	○	○	--	--
	9	15	10	0	70	60	4	20	2.15	2.08	3.3	0.73	○	○	○	--	--
	10	45	20	0	150	85	7	10	2.14	2.14	0.0	0.70	○	○	○	--	--
	11	27	10	0	100	60	5	10	2.15	2.09	2.8	0.68	○	○	○	--	--
	12	30	18	0	100	75	10	10	2.18	2.12	2.8	0.72	○	□	○	--	--

- JIS-C-6481-1986 5.7に準拠、ただし、線幅を1mmとした。
- 20%塩酸、25℃、60分間浸漬。
- 塩化第二銅エッチング液組成: CuCl_2 80g/ℓ, NaCl 60g/ℓ, HCl (36%) 25cc/ℓ。
○: アンダーカット無し。
×: アンダーカット大、実用上不可。
- アルカリエッチング: ヤマトヤ商会調製アルカ・エッチ使用。
○: ステイン無し。
□: ステインわずかに有り。
一般用途では、実用上問題なし。
×: ステイン有り。
- エッチング基板面 170℃、1hrオープン加熱。
○: 変色無し。
△: 変色やや有り。

〔発明の効果〕

本発明により得られた銅箔は樹脂との接着性が良好で、高温長時間耐熱試験を行った場合の耐熱特性が優れているだけでなく、同時に耐塩酸性な

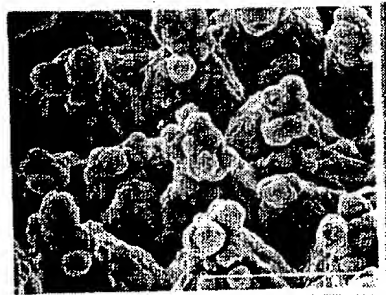
どの耐薬品性を満足し、また、ブラウントランスファーやエッチングステインが生じない、極めて高性能な特性を発揮する。すなわち、本発明により得られた銅箔は一般の多層板ばかりでなく、より耐熱性が要求される高密度回路板にも適している。また、本発明の表面処理方法は処理浴に全くシアンを含まず、公害対策上優れており、処理方法も容易で極めて実用性が高い方法である。

4. 図面の簡単な説明

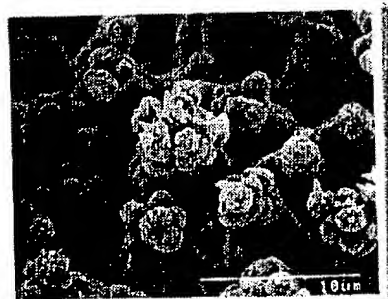
第1図は本発明の実施例No2及び比較例No12の処理表面に発生した粒子構造の電子顕微鏡写真である。

特許出願人

福田金属箔粉工業株式会社



実施例 No 2



比較例 No 12

200 1 1201